

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Aki SUZUKI et al.  
SERIAL NO: NEW PATENT APPLICATION  
FILED: HEREWITH  
FOR: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

ART UNIT:  
EXAMINER:



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

#2  
D.G.  
12-20-01

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	350227/2000	NOVEMBER 16, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully submitted,

PIPER MARBURY RUDNICK & WOLFE LLP

  
Steven B. Kelber

Registration No.: 30,073

1200 Nineteenth Street, N.W.  
Washington, D.C. 20036-2412  
Telephone No. (202) 861-3900  
Facsimile No. (202) 223-2085

**PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT**

1c929 U.S. PTO  
09/987916  
11/16/01

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application:	November 16, 2000
Application Number:	350227/2000
Applicant(s):	JSR Corporation

September 17, 2001

Commissioner, Patent Office  
Kozo OIKAWA

Certificate No. 2001-3085564

[Document Name] APPLICATION FOR PATENT  
[Preference Number] SRRR9121  
[Filing Date] November 16, 2000  
[Submitted to] Commissioner, Patent Office  
[International Patent Classification] G03F 7/004  
[Inventor]  
    [Address] c/o JSR Corporation  
              2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
    [Name] Aki SUZUKI  
[Inventor]  
    [Address] c/o JSR Corporation  
              2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
    [Name] Makoto MURATA  
[Inventor]  
    [Address] c/o JSR Corporation  
              2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
    [Name] Hiromichi HARA  
[Inventor]  
    [Address] c/o JSR Corporation  
              2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
    [Name] Eiichi KOBAYASHI  
[Applicant for Patent]  
    [Identification No.] 000004178  
    [Name] JSR Corporation  
    [Representative] Eiichi MATSUMOTO  
[Agent]  
    [Identification No.] 100100985

[Patent Attorney]

[Name]

Toshiaki FUKUZAWA

[Telephone No.]

03-5570-2185

[Designation of Fees]

[Advanced Payment Registration Number] 044428

[Amount Paid]

21,000 Yen

[List of Appended Documents]

[Document Name]

Specification 1

[Document Name]

Drawing 1

[Document Name]

Abstract 1

[General Power of Attorney No.] 9116687

[Proof Requirement]

Requested

HISTORICAL INFORMATION ON APPLICANT

Identification No. [000004178]

1. Date of Alteration December 10, 1997

[Reason for Alteration] Alteration of Name

Address: 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo

Name: JSR Corporation

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

jc929 U.S. PTO  
09/987916  
11/16/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-350227

出 願 人

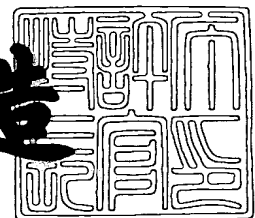
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

2001年 9月17日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3085564

【書類名】 特許願  
【整理番号】 SRRR9121  
【提出日】 平成12年11月16日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 鈴木 亜紀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 村田 誠

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 原 宏道

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 小林 英一

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 松本 栄一

【代理人】

【識別番号】 100100985

【弁理士】

【氏名又は名称】 福沢 俊明

【電話番号】 03-5570-2185

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044428

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9116687

【プルーフの要否】 要



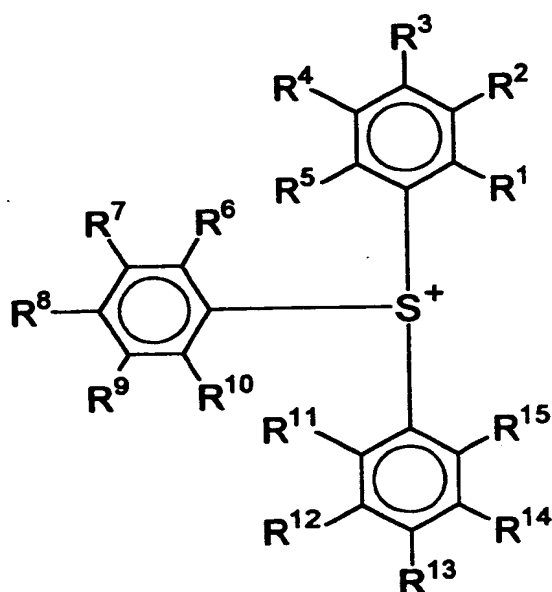
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

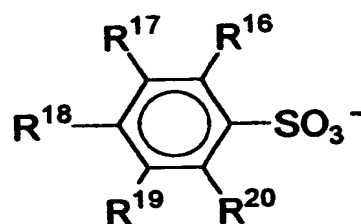
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式(1-a)で表される構造と下記式(1-b)で表される構造とを有する化合物からなる感放射線性酸発生剤

【化1】



(1-a)



(1-b)

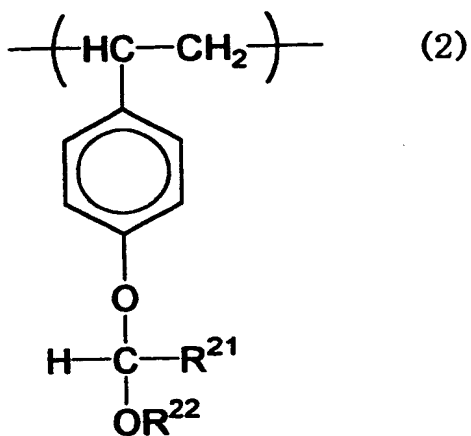
〔式(1-a)において、 $R^1 \sim R^{15}$ は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基またはトポキシカルボニルメトキシ基を示し、かつ $R^1 \sim R^5$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件、 $R^6 \sim R^{10}$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件および $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件の少なくとも1つの条件を満たす。〕

〔式(1-b)において、 $R^{16} \sim R^{20}$ は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつ $R^{16} \sim R^{20}$ のうちの1～5個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。〕

並びに

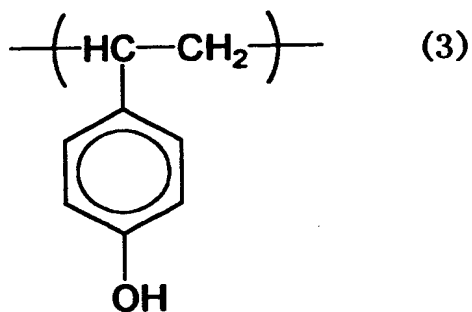
(B) 下記式 (2) で表される繰返し単位と下記式 (3) で表される繰返し単位とを有する樹脂

【化 2】



【式 (2) において、 $\text{R}^{21}$  はメチル基またはエチル基を示し、 $\text{R}^{22}$  は炭素数 1 ～ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。】

【化 3】



を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に KrF エキシマレーザーあるいは ArF エキシマレーザー等に代表される遠紫外線のほか、電子線等の荷電粒子線、X線の如き各種の放射線を用いる微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細加工を再現性よく行なうことの可能な技術が必要とされている。そのため微細加工に用いられるレジストにおいても、 $0.5\mu\text{m}$ 以下のパターンを精度よく形成することが必要であるが、従来の可視光線（波長 $800\sim400\text{nm}$ ）または近紫外線（波長 $400\sim300\text{nm}$ ）を用いる方法では、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細パターンを高精度に形成することは極めて困難である。そこで、より短波長（波長 $300\text{nm}$ 以下）の放射線の利用が鋭意検討されている。

このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル（波長 $254\text{nm}$ ）、KrFエキシマレーザー（波長 $248\text{nm}$ ）あるいはArFエキシマレーザー（波長 $193\text{nm}$ ）等に代表される遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線を挙げることができるが、これらのうち特にエキシマレーザーを使用するリソグラフィーが、その高出力、高効率特性等の理由から注目されている。このため、リソグラフィーに用いられるレジストについても、エキシマレーザーにより、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細パターンを高感度かつ高解像度で再現性よく形成することが必要とされている。

エキシマレーザー等の遠紫外線に適したレジストとしては、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を生成する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させた「化学増幅型レジスト」が提案されている。

## 【 0 0 0 3 】

このような化学増幅型レジストとしては、例えば、特開昭59-45439号公報に、 $t$ -ブチル基あるいは $t$ -ブトキシカルボニル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、また特開昭60-52845号公報に、シリル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、それぞれ開示されている。またその他にも、アセタール基またはケタール基で保護された樹脂と感放射

線性酸発生剤とを含有するレジスト（特開平 2 - 2 5 8 5 0 号公報参照）等、化学増幅型レジストに関しては多くの報告がなされている。

これらの化学増幅型レジストのうち、特に、アセタール基またはケタール基を有する樹脂を用いた化学増幅型レジストが、解像性能が高いことから注目を集めている（例えば、Proc. SPIE Vol.3049, p314 参照）。

しかしながら、デバイスの設計寸法がサブハーフミクロン以下になり、線幅制御をより精密に行う必要がある場合には、解像性能だけでは不十分であり、レジストパターン形成後の膜表面の平滑性に優れていることも重要となってきた。膜表面の平滑性に劣る化学増幅型レジストを用いると、エッチングなどの処理により、基板にレジストパターンを転写する際に、膜表面の凹凸形状（所謂ナノエッジラフネス）が基板に転写されて、寸法精度が低下し、最終的にデバイスの電気特性が損なわれることになる（例えば、J. Photopolym. Sci. Tech. p571, 1998 ; Proc. SPIE Vol.3333, p313 ; Proc. SPIE Vol.3333, p634 ; J. Vac. Sci. Technol. B16(1), 1998, p69 参照）。

そこで、解像性能に優れ、かつナノエッジラフネスの小さい、より優れた化学増幅型レジストの開発が求められてきた。

#### 【 0 0 0 4 】

ところで近年、特開 2 0 0 0 - 2 8 4 4 8 2 号公報に、アセタール基またはケタール基を有する樹脂を用い、かつ感放射線性酸発生剤がジアゾメタン系化合物と、トリフェニルスルホニウム有機スルホネート系化合物およびジフェニルヨウドニウム有機スルホネート系化合物の群の 1 種以上との混合物を含有する化学増幅型レジストが提案されており、該レジストは、感度、解像性能等に優れ、パターン側壁の荒れが少ないなどの特性を有するとされている。

しかしながら、アセタール基またはケタール基を有する樹脂を用いる化学増幅型レジストに対して、特に解像性能およびナノエッジラフネスがともに優れた特性をもたらすことができる感放射線性酸発生剤は、開発の緒についたばかりであり、半導体デバイスにおける微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、このような化学増幅型レジストに対して優れた特性を与える新たな感放射線性酸発生剤の開発が重要な技術課題となっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来技術における前記状況に鑑み、各種の放射線、特に、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）あるいはF<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）に代表される遠紫外線や、電子線等の荷電粒子線に感応し、解像性能およびパターン形状が優れるとともに、特にナノエッジラフネスが小さい化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

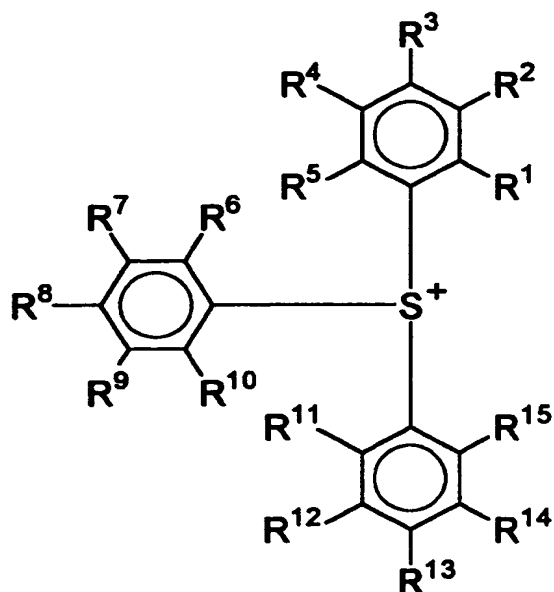
【課題を解決するための手段】

本発明によると、前記課題は、

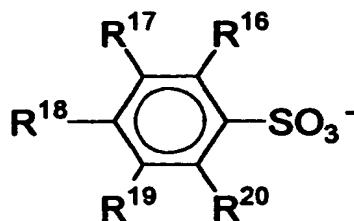
(A) 下記式(1-a)で表される構造と下記式(1-b)で表される構造とを有する化合物からなる感放射線性酸発生剤

【0007】

【化4】



(1-a)



(1-b)

【0008】

〔式(1-a)において、 $R^1 \sim R^{15}$ は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基または $\alpha$ -ブトキシカルボニルメトキシ基を示し、かつ $R^1 \sim R^5$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件、 $R^6 \sim R^{10}$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件および $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件の少なくとも1つの条件を満たす。〕

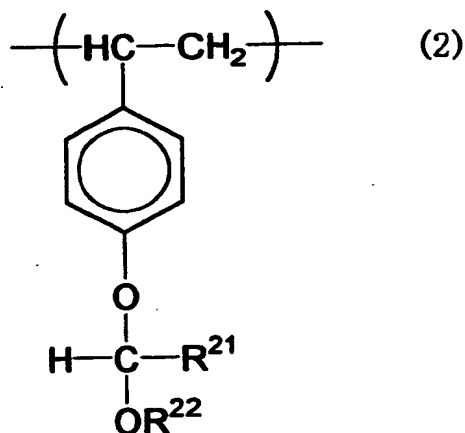
〔式(1-b)において、 $R^{16} \sim R^{20}$ は相互に独立に、水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、かつ $R^{16} \sim R^{20}$ のうちの1～5個がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。〕

並びに

(B) 下記式(2)で表される繰返し単位と下記式(3)で表される繰返し単位とを有する樹脂

【0009】

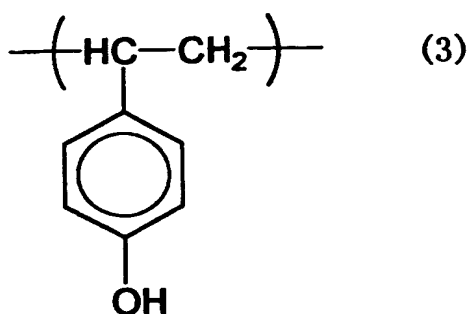
【化5】



〔式(2)において、 $R^{21}$ はメチル基またはエチル基を示し、 $R^{22}$ は炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕

【0010】

【化 6】



を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物  
によって達成される。

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 酸発生剤 (A)

本発明における (A) 成分は、前記式 (1-a) で表される構造と前記式 (1-b) で表される構造とを有する化合物からなる感放射線性酸発生剤 (以下、「酸発生剤 (A)」という。) である。

【0012】

式 (1-a) において、 $R^1 \sim R^{15}$  の炭素数 1~10 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチル-1-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0013】

また、 $R^1 \sim R^{15}$  の炭素数 1~10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、2-メチル-1-ブトキシ基、2-メチル-2-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオ

キシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

## 【0014】

式(1-a)においては、 $R^1 \sim R^5$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件、 $R^6 \sim R^{10}$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件および $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である条件の少なくとも1つの条件を満たさなければならない。

$R^1 \sim R^5$ のうちの2個以上、 $R^6 \sim R^{10}$ のうちの2個以上あるいは $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの2個以上が水素原子以外の基である場合、それぞれの場合における水素原子以外の基としては、ヒドロキシル基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシカルボニルメトキシ基等が好ましく、特に好ましくは、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*tert*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシカルボニルメトキシ基等である。

## 【0015】

以下では、前記式(1-a)で表される構造を「スルホニウムカチオン(a)」といい、前記式(1-b)で表される構造を「スルホネートアニオン(b)」という。

スルホニウムカチオン(a)の具体例としては、

2, 3-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 5-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 6-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 5-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

## 【0016】

2-ヒドロキシ-3-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-ヒドロキシ-4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-ヒドロキ



シ-5-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-ヒドロキシ-6-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-ヒドロキシ-4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-ヒドロキシ-5-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2-メチル-3-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-5-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メチル-4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

【0017】

2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-ヒドロキシ-5-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-ヒドロキシ-6-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-ヒドロキシ-5-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2-メトキシ-3-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-5-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

【0018】

2-ヒドロキシ-3-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
2-ヒドロキシ-4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
2-ヒドロキシ-5-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
2-ヒドロキシ-6-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
3-ヒドロキシ-4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
3-ヒドロキシ-5-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
2-tert-ブトキシ-3-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
2-tert-ブトキシ-4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
2-tert-ブトキシ-5-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

3-tert-ブトキシ-4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
【0019】

2-ヒドロキシ-3-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスル  
ホニウムカチオン、2-ヒドロキシ-4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェ  
ニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-ヒドロキシ-5-tert-ブトキシカル  
ボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-ヒドロキシ-6  
-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、  
3-ヒドロキシ-4-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスル  
ホニウムカチオン、3-ヒドロキシ-5-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェ  
ニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-3-ヒドロキシフェニルジフェニルスル  
ホニウムカチオン、2-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-4-ヒドロキシフェ  
ニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-  
5-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-tert-ブトキシカ  
ルボニルメトキシ-4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

【0020】

2, 3-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジメチル  
フェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 5-ジメチルフェニルジフェニ  
ルスルホニウムカチオン、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカ  
チオン、3, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 5-  
ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリメチルフ  
ェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2, 3-ジエチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジエチル  
フェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 5-ジエチルフェニルジフェニ  
ルスルホニウムカチオン、2, 6-ジエチルフェニルジフェニルスルホニウムカ  
チオン、3, 4-ジエチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 5-  
ジエチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリエチルフ  
ェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

【0021】

2, 4-ジ-*n*-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリ-*n*-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジ-*i*-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリ-*i*-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2, 4-ジ-*n*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリ-*n*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジ-*i*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリ-*i*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジ-*sec*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリ-*sec*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2-メチル-4-*n*-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-*i*-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-*n*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-*n*-ヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-*n*-オクチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-*n*-デシルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-*n*-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

【0022】

2-メチル-3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-5-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-6-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メチル-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メチル-5-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2-メトキシ-3-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-5

ーメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メトキシ-4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

【0023】

2-メチル-4-n-プロポキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-i-プロポキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-n-ヘキシルオキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-n-オクチルオキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-n-デシルオキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-シクロヘキシルオキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-3-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-5-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-6-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メチル-4-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メチル-5-t-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2-t-ブトキシ-3-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-t-ブトキシ-4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-t-ブトキシ-5-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-t-ブトキシ-4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、4-t-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

【0024】

2-メチル-3-t-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-4-t-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-5-t-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メチル-6-t-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メチル-4-t-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メチル-5-t-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウ

ムカチオン、

2-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-3-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-5-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

【0025】

2, 3-ジメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 5-ジメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 6-ジメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 4-ジメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 5-ジメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2-メトキシ-3-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-5-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-6-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メトキシ-4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メトキシ-5-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

【0026】

2-tert-ブトキシ-3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-tert-ブトキシ-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-tert-ブトキシ-5-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-tert-ブトキシ-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2, 3-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 5-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 6-ジ-tert-ブトキシ

フェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 4-ジ-*t*-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 5-ジ-*t*-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリ-*t*-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

## 【0027】

2-メトキシ-3-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-4-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-5-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-メトキシ-6-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メトキシ-4-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-メトキシ-5-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2-*t*-ブトキシカルボニルメトキシ-3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-*t*-ブトキシカルボニルメトキシ-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-*t*-ブトキシカルボニルメトキシ-5-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-*t*-ブトキシカルボニルメトキシ-4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

## 【0028】

2-*t*-ブトキシ-3-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-*t*-ブトキシ-4-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-*t*-ブトキシ-5-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-*t*-ブトキシ-6-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-*t*-ブトキシ-4-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-*t*-ブトキシ-5-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

2-*t*-ブトキシカルボニルメトキシ-3-*t*-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-*t*-ブトキシカルボニルメトキシ-4-*t*-ブトキシ

フェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-5-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

## 【0029】

2, 3-ジ-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジ-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 5-ジ-tert-ブトキシメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 6-ジ-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 4-ジ-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、3, 5-ジ-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリ-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、

## 【0030】

フェニルビス(2, 3-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、フェニルビス(2, 4-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、フェニルビス(2, 5-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、フェニルビス(2, 6-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、フェニルビス(3, 4-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、フェニルビス(3, 5-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、フェニルビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)スルホニウムカチオン、

トリス(2, 3-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、トリス(2, 4-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、トリス(2, 5-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、トリス(2, 6-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、トリス(3, 4-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、トリス(3, 5-ジメチルフェニル)スルホニウムカチオン、トリス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)スルホニウムカチオン

等を挙げることができる。

## 【0031】

これらのスルホニウムカチオン (a) のうち、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリエチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジ-*t*-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、2, 4-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、4-*t*-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、4-*t*-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン等が好ましい。

## 【0032】

次に、式(1-b)において、 $R^{16} \sim R^{20}$ のフッ素原子およびトリフルオロメチル基はともに好ましく、また $R^{16} \sim R^{20}$ のフッ素原子およびトリフルオロメチル基の合計数は1~5である。

スルホネートアニオン (b) の具体例としては、

2-フルオロベンゼンスルホネートアニオン、3-フルオロベンゼンスルホネートアニオン、4-フルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 3-ジフルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 5-ジフルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネートアニオン、3, 4-ジフルオロベンゼンスルホネートアニオン、3, 5-ジフルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネートアニオン、

## 【0033】

2-フルオロ-3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、2-フルオロ-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、2-フルオロ-5-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、2-フルオロ-6-



トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、3-フルオロ-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、3-フルオロ-5-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、

2-トリフルオロメチル-3-フルオロベンゼンスルホネートアニオン、2-トリフルオロメチル-4-フルオロベンゼンスルホネートアニオン、2-トリフルオロメチル-5-フルオロベンゼンスルホネートアニオン、3-トリフルオロメチル-4-フルオロベンゼンスルホネートアニオン、

【0034】

2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、

2, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、2, 3, 5, 6-テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン

等を挙げることができる。

【0035】

これらのスルホネートアニオン(b)のうち、4-フルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネートアニオン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネートアニオン、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートアニオン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネートアニオン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート

アニオン等が好ましい。

【0036】

本発明における好ましい酸発生剤（A）としては、例えば、

2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、

2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、

【0037】

2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロ

ベンゼンスルホネート、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、3, 5-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

【0038】

2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネ

ート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリ  
リス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフ  
ェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロ  
メチル)ベンゼンスルホネート、

2, 4, 6-トリエチルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼン  
スルホネート、2, 4, 6-トリエチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4  
-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエチルフェニルジフェニ  
ルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエ  
チルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベン  
ゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエチルフェニルジフェニルスルホニウム4  
-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエチルフェニル  
ジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネ  
ート、2, 4, 6-トリエチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリ  
リス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリエチルフ  
ェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロ  
メチル)ベンゼンスルホネート、

【0039】

2, 4, 6-トリーi-プロピルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロ  
ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリーi-プロピルフェニルジフェニルス  
ルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリーi-  
プロピルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネ  
ート、2, 4, 6-トリーi-プロピルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3  
, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリーi-  
プロピルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスル  
ホネート、2, 4, 6-トリーi-プロピルフェニルジフェニルスルホニウム2  
, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリー  
i-プロピルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリリス(トリフルオ  
ロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリーi-プロピルフェニルジ  
フェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)

ベンゼンスルホネート、

【0040】

2, 4-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼ  
ンスルホネート、2, 4-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2  
, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジ-tert-ブトキシフェニルジ  
フェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4-ジ-  
tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフル  
オロベンゼンスルホネート、2, 4-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスル  
ホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4-ジ-tert-ブト  
キシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベン  
ゼンスルホネート、2, 4-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム  
2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 4-ジ-  
tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキ  
ス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

2, 6-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼ  
ンスルホネート、2, 6-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2  
, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-tert-ブトキシフェニルジ  
フェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-  
tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフル  
オロベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスル  
ホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-tert-ブト  
キシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベン  
ゼンスルホネート、2, 6-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム  
2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-  
tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキ  
ス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

【0041】

3, 5-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼ  
ンスルホネート、3, 5-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2

、4-ジフルオロベンゼンスルホネート、3、5-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、6-ジフルオロベンゼンスルホネート、3、5-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、3、4、5、6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3、5-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3、5-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、3、5-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、4、6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、3、5-ジ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、3、4、5、6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

2、4、6-トリ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2、4、6-トリ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2、4、6-トリ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2、4、6-トリ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、3、4、5、6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2、4、6-トリ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2、4、6-トリ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2、4、6-トリ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、4、6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2、4、6-トリ-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、3、4、5、6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

## 【0042】

2、4-ジ-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2、4-ジ-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2、4-ジ-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2、6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2、4-ジ-tert-ブトキシカルボ

ニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフル  
 オロベンゼンスルホネート、2, 4-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェ  
 ニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2  
 , 4-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2  
 , 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 4-ジ-*t*-ブ  
 トキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス  
 (トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 4-ジ-*t*-ブトキシカル  
 ボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキ  
 ス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

2, 6-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム  
 4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメト  
 キシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート  
 、2, 6-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウ  
 ム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-*t*-ブトキシカルボ  
 ニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフル  
 オロベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェ  
 ニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2  
 , 6-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2  
 , 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-*t*-ブ  
 トキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス  
 (トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 6-ジ-*t*-ブトキシカル  
 ボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキ  
 ス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

【0043】

3, 5-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム  
 4-フルオロベンゼンスルホネート、3, 5-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメト  
 キシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート  
 、3, 5-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウ  
 ム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、3, 5-ジ-*t*-ブトキシカルボ

ニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフル  
 オロベンゼンスルホネート、3, 5-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェ  
 ニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3  
 , 5-ジ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2  
 , 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、3, 5-ジ-*t*-ブ  
 トキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス  
 (トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、3, 5-ジ-*t*-ブトキシカル  
 ボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキ  
 ス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

2, 4, 6-トリ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホ  
 ニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ-*t*-ブトキシカ  
 ルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼン  
 スルホネート、2, 4, 6-トリ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジ  
 フェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-  
 トリ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 3  
 , 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ-*t*-  
 ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロ  
 メチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ-*t*-ブトキシカルボニルメト  
 キシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベン  
 ゼンスルホネート、2, 4, 6-トリ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニ  
 ルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼン  
 スルホネート、2, 4, 6-トリ-*t*-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジ  
 フェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)  
 ベンゼンスルホネート、

【0044】

4-*t*-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-フル  
 オロベンゼンスルホネート、4-*t*-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフ  
 ェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-*t*-ブトキシ  
 -2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベン



ゼンスルホネート、4-tert-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、

4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-フルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 6-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2, 6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート

等を挙げることができる。

#### 【0045】

これらの酸発生剤(A)のうち、特に好ましくは、2, 4-ジヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、2, 4-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 3, 4

、5、6-ペンタキス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート、2、4、6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2、4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2、4、6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2、4、6-トリエチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2、4、6-トリイソプロピルフェニルジフェニルスルホニウム2、4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシ-2、6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2、3、4、5、6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2、6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2、4、6-トリス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート等である。

【0046】

#### 他の酸発生剤

本発明においては、場合により、酸発生剤（A）と共に、該酸発生剤以外の感放射線性酸発生剤（以下、「他の酸発生剤」という。）を併用することができる。

他の酸発生剤としては、例えば、①オニウム塩化合物、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジアゾメタン化合物、⑥オキシムスルホネート化合物等を挙げることができる。以下に、これらの他の酸発生剤について説明する。

【0047】

#### ①オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

オニウム塩化合物の具体例としては、

ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムo-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムp-tert-

リフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 10-カンファースルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム p-トルエンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム ベンゼンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム n-オクタンスルホネート、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム o-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム n-オクタンスルホネート、

## 【0048】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム o-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム ピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム ベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n-オクタンスルホネート、

p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネ

ート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムo-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンズルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムピレンズルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、p-メチルフェニルジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、

【0049】

p-エチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウムo-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンズルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウムピレンズルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、p-エチルフェニルジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、

p-i-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-i-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、p-i-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムo-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-i-プロピルフェニルジフェニルスルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-i-プロピルフェニルジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、p-i-プロピ

ルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメタンスルホネート、p-イソプロピルフェニルジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、p-イソプロピルフェニルジフェニルスルホニウム n-デシルベンゼンスルホネート、p-イソプロピルフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-イソプロピルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、p-イソプロピルフェニルジフェニルスルホニウム n-オクタンスルホネート、

【0050】

p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム o-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメタンスルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム n-デシルベンゼンスルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、p-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム n-オクタンスルホネート、

p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム o-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメタンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム n-デシルベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジ

フルオロベンゼンスルホネート、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム  
n-オクタンスルホネート、

## 【0051】

p-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネ  
ート、p-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオローn-ブ  
タンスルホネート、p-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムo-トリ  
フルオロメチルベンゼンスルホネート、p-tert-ブトキシフェニルフェニルジフ  
ェニルスルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-tert-ブ  
トキシフェニルジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、p-tert  
-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンズルホネート、p-tert  
-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムピレンズルホネート、p-tert-ブト  
キシフェニルジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-tert  
-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、p-tert-ブ  
トキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネ  
ート、p-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネ  
ート、

p-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフル  
オロメタンスルホネート、p-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェ  
ニルスルホニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、p-tert-ブトキシカ  
ルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムo-トリフルオロメチルベン  
ゼンスルホネート、p-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルス  
ルホニウムp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-tert-ブトキシカ  
ルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネー  
ト、p-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムp-  
トルエンズルホネート、p-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェ  
ニルスルホニウムピレンズルホネート、p-tert-ブトキシカルボニルメトキシフ  
ェニルジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-tert-ブト  
キシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート  
、p-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム2, 4

ージフルオロベンゼンスルホネート、*p*-tert-ブトキシカルボニルメトキシフェニルジフェニルスルホニウム *n*-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0052】

## ②スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホン等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、1, 1-ビス（フェニルスルホニル）シクロペンタン、1, 1-ビス（フェニルスルホニル）シクロヘキサン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

## ③スルホン酸エステル化合物

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

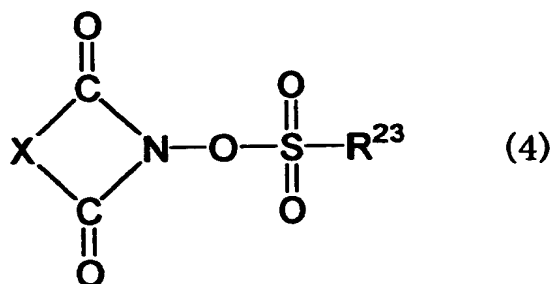
スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントシレート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン *n*-オクタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン *n*-ドデカンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

## ④スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式（4）で表される化合物を挙げることができる。

【0053】

【化 7】



〔式（４）において、Xはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の２価の基を示し、 $\text{R}^{23}$ はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の１価の基を示す。〕

【 0 0 5 4 】

スルホンイミド化合物の具体例としては、

N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ〔２．２．１〕ヘプト-５-エン-２，３-ジカルボキシミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-７-オキサビスクロ〔２．２．１〕ヘプト-５-エン-２，３-ジカルボキシミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ〔２．２．１〕ヘプタン-５，６-オキシ-２，３-ジカルボキシミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

N-（１０-カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（１０-カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、N-（１０-カンファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（１０-カンファースルホニルオキシ）ビスクロ〔２．２．１〕ヘプト-５-エン-２，３-ジカルボキシミド、N-（１０-カンファースルホニルオキシ）-７-オキサビスクロ〔２．２．１〕ヘプト-５-エン-２，３-ジカルボキシミド、N-（１０-カンファースルホニルオキシ）ビスクロ〔２．２．１〕ヘプタン-５，６-オキシ-２，３-ジカルボキシミド、N-（１０-カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、



## 【0055】

N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

N-(o-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(o-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(o-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(o-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(o-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(o-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(o-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

## 【0056】

N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(p-フルオロフェニルスルホニルオキシ)

) ナフチルイミド

等を挙げることができる。

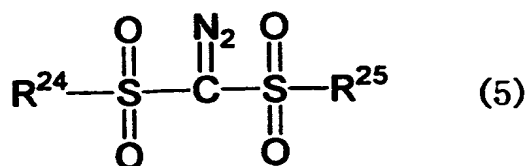
【0057】

#### ⑤ジアゾメタン化合物

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(5)で表される化合物等を挙げることができる。

【0058】

【化8】



〔式(5)において、 $\text{R}^{24}$ および $\text{R}^{25}$ は相互に独立に、置換されていてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基、置換されていてもよい炭素数7~20のアラルキル基またはヘテロ原子を有する炭素数1~20の他の1価の有機基を示す。〕

【0059】

ジアゾメタン化合物の具体例としては、

ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*t*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,5-ジオキサスピロ[5.5]ウンデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]ウンデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、

メチルスルホニル・シクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、メチルスルホニル・フェニルスルホニルジアゾメタン、メチルスルホニル・*p*-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、*t*-ブチルスルホニル・シクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、*t*-ブチルスルホニル・フェニルスルホニルジアゾメタン、*t*-ブチ

ルスルホニル・p-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、  
 シクロヘキシルスルホニル・1, 4-ジオキサスピロ [4. 5] デカン-7-スルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・1, 5-ジオキサスピロ [5. 5] ウンデカン-8-スルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・3, 3-ジメチル-1, 5-ジオキサスピロ [5. 5] ウンデカン-8-スルホニルジアゾメタン  
 等を挙げることができる。

## 【0060】

## ⑥オキシムスルホネート化合物

オキシムスルホネート化合物としては、例えば、(5-n-プロピルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-インデン) (2-メチルフェニノン) アセトニトリル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-{4-(3-[4-{2, 2, 2-トリフルオロ-1-(1-n-プロパンスルホニルオキシイミノ)エチル}フェノキシ]n-プロポキシ)フェニル}エタンオキシム 1-n-プロパンスルホネート等を挙げることができる。

これらの他の酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0061】

樹脂 (B)

本発明における (B) 成分は、前記式 (2) で表される繰返し単位 (以下、「繰返し単位 (2)」という。) と前記式 (3) で表される繰返し単位 (以下、「繰返し単位 (3)」という。) とを有する樹脂 (以下、「樹脂 (B)」という。) からなる。

## 【0062】

式 (2) において、 $R^{22}$  の炭素数 1~6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

式(2)における $R^{22}$ としては、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基等が好ましい。

また、式(2)における $R^{21}$ としては、メチル基およびエチル基がともに好ましい。

式(2)における基 $-OCH(R^{21})(OR^{22})$ は、式(2)中のベンゼン環と一緒にあって、アセタール構造をなしており、該アセタール構造は、酸の作用により解離する酸解離性を有するものである。

#### 【0063】

繰返し単位(2)の具体例としては、

p-(1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシエトキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ブトキシエトキシ)スチレン、p-(1-t-ブトキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-ネオペンチルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレン、p-(1-メトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシプロポキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ブトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-t-ブトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-ネオペンチルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシプロポキシ)スチレン等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

#### 【0064】

これらの繰返し単位(2)のうち、p-(1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、p-(1-メトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレン等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

樹脂 (B) において、繰返し単位 (2) は、単独でまたは 2 種以上が存在することができる。

#### 【0065】

樹脂 (B) は、場合により、他の繰返し単位をさらに有することができ、また適当な架橋基 (例えば、ジエチレングリコール骨格を有する架橋基等) で部分架橋された構造を有することもできる。

前記他の繰返し単位としては、例えば、

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $o$ -メトキシスチレン、 $m$ -メトキシスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ - $t$ -ブトキシスチレン、 $p$ - $t$ -ブトキシカルボニルオキシスチレン、 $p$ - $t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、 $p$ -(2- $t$ -ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、 $o$ -ヒドロキシスチレン、 $m$ -ヒドロキシスチレン、3,4-ジヒドロキシスチレン、 $p$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -アセトキシスチレン、 $p$ -テトラヒドロフラニルオキシスチレン、 $p$ -テトラヒドロピラニルオキシスチレン等のビニル芳香族化合物；

#### 【0066】

(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸  $n$ -プロピル、(メタ) アクリル酸  $i$ -プロピル、(メタ) アクリル酸  $n$ -ブチル、(メタ) アクリル酸  $i$ -ブチル、(メタ) アクリル酸  $sec$ -ブチル、(メタ) アクリル酸  $t$ -ブチル、(メタ) アクリル酸  $n$ -ペンチル、(メタ) アクリル酸ネオペンチル、(メタ) アクリル酸  $n$ -ヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸 1-メチルシクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸 2-アダマンチル-2-メチル、(メタ) アクリル酸 2-アダマンチル-2-エチル、(メタ) アクリ

ル酸テトラヒドロフラニル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル、(メタ)アクリル酸(ジメチル)(p-メチルシクロヘキシル)メチル、(メタ)アクリル酸(ジメチル)(ノルボルニル)メチル、(メタ)アクリル酸(ジメチル)(フェニル)メチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；

【0067】

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸またはその酸無水物類；

(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシアルキルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド等の不飽和アミド化合物；  
マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド化合物；

N-ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物

等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

【0068】

これらの他の繰返し単位のうち、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、p-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、p-アセトキシスチレン、p-(2-tert-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸2-アダマンチル-2-メチル、(メタ)アクリル酸2-アダマンチル-2-エチル等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

樹脂 (B) において、他の繰返し単位は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

#### 【0069】

樹脂 (B) において、繰返し単位 (2) と繰返し単位 (3) との合計数に対する繰返し単位 (2) の数の割合は、繰返し単位 (2) 中のアセタール構造、他の繰返し単位あるいは架橋基の種類や含量などによって変わり、一概には規定できないが、好ましくは5～90%、さらに好ましくは10～80%である。

また、他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

また、架橋基の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、15モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

樹脂 (B) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、「 $M_w$ 」という。) は、好ましくは1,000～500,000、さらに好ましくは3,000～300,000である。

また、樹脂 (B) の $M_w$ とゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「 $M_n$ 」という。) との比 ( $M_w/M_n$ ) は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

#### 【0070】

樹脂 (B) は、例えば、

(イ) p-ヒドロキシスチレンの (共) 重合体中のフェノール性水酸基の一部を、弱酸性条件下で、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物と付加反応させる方法；

(ロ) p-ヒドロキシスチレン中のフェノール性水酸基の一部を、弱酸性条件下で、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物と付加反応させることにより、繰返し単位 (2) に対応する単量体を合成し、この単量体を p-ヒドロキシスチレンと常法により共重合する方法

等により製造することができる。

また、樹脂 (B) におけるジエチレングリコール骨格を有する架橋基により部

分架橋された構造は、前記（イ）の方法におけるビニルエーテル化合物との付加反応に際して、例えば、適当量のジエチレングリコールジビニルエーテルを同時に反応させることにより導入することができる。

#### 【0071】

##### 他の酸解離性基含有樹脂

本発明においては、樹脂（B）と共に、該樹脂以外の酸解離性基含有樹脂（以下、「他の酸解離性基含有樹脂」という。）を併用することもできる。以下に、他の酸解離性基含有樹脂について説明する。

他の酸解離性基含有樹脂は、酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂からなる。

ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、他の酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに該樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

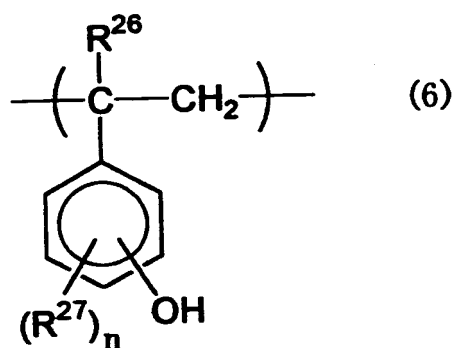
#### 【0072】

他の酸解離性基含有樹脂としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有するアルカリ可溶性樹脂、例えば、下記する式（6）～（8）で表される繰返し単位を1種以上有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した構造を有する、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂（以下「樹脂（b1）」という。）、下記する式（9）で表される繰返し単位を1種以上有するアルカリ可溶性樹脂中のフェノール性水酸基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した構造を有する、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂（以下「樹脂（b2）」という。）を挙げることができる。以下では、樹脂（b1）と樹脂（b2）とをまとめて「樹脂（b）」ともいう。

#### 【0073】



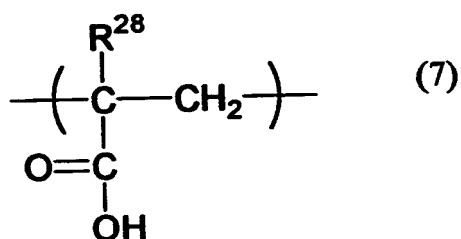
【化 9】



〔式（6）において、 $\text{R}^{26}$ は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{27}$ はハロゲン原子または炭素数1～6の1価の有機基を示し、 $n$ は0～3の整数である。〕

【0074】

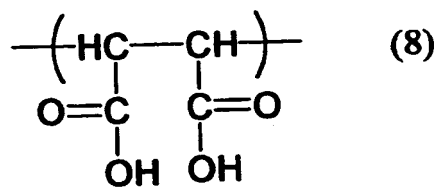
【化 10】



〔式（7）において、 $\text{R}^{28}$ は水素原子またはメチル基を示す。〕

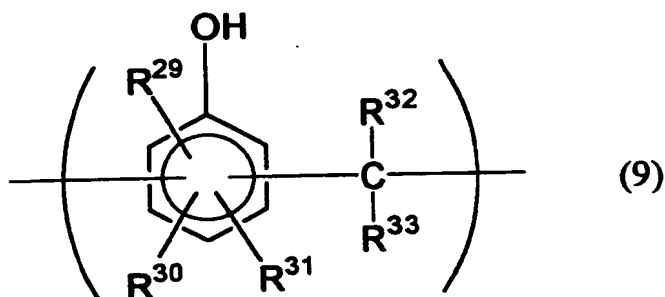
【0075】

【化 11】



【0076】

【化 12】



〔式 (9) において、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  および  $R^{33}$  は相互に独立に、水素原子または炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕

【0077】

樹脂 (b) における酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。但し、該酸解離性基は、p-ヒドロキシスチレンに由来する繰返し単位中のフェノール性水酸基の水素原子を該酸解離性基で置換した構造が繰返し単位 (2) に相当する場合を含まない。

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブromoフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブromoベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

【0078】

また、前記 1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1

ーエチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

また、前記1-置換プロピル基としては、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基等を挙げることができる。

#### 【0079】

また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリ-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

#### 【0080】

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、p-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフエン-1，1-ジオキシド基等を挙げることができる。

#### 【0081】

これらの酸解離性基のうち、t-ブチル基、1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が好ましい。

#### 【0082】

樹脂(b)中における酸解離性基の導入率(樹脂(b)中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~100%である。

## 【0083】

樹脂 (b) の Mw は、好ましくは 1,000 ~ 150,000、さらに好ましくは 3,000 ~ 100,000 である。

また、樹脂 (b) の Mw/Mn は、通常、1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 である。

樹脂 (b) は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に 1 種以上の酸解離性基を導入することによって製造することができ、また樹脂 (b1) は、酸解離性基を有する 1 種以上の重合性不飽和単量体を (共) 重合することによって製造することができ、さらに樹脂 (b2) は、酸解離性基を有する 1 種以上の重縮合成分を (共) 重縮合することによって製造することができる。

本発明において、他の酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

## 【0084】

他の添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤 (A) 並びに樹脂 (B) を必須成分として含有し、場合により、他の酸発生剤、他の酸解離性基含有樹脂をさらに含有するものであるが、必要に応じて、溶解制御剤、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の他の添加剤を含有することもできる。

## 【0085】

## — 溶解制御剤 —

溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を有する化合物、該化合物中の酸性官能基の水素原子を酸の存在下で解離しうる 1 種以上の置換基 (以下、「酸解離性置換基」という。) で置換した化合物等を挙げることができる。

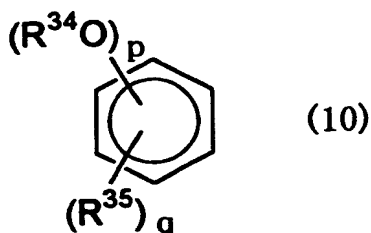
前記酸解離性置換基としては、例えば、前記他の酸解離性基含有樹脂について例示した置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げることができる。

溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式 (10) ~ (14) で表される化合物等を挙げることが

できる。

【0086】

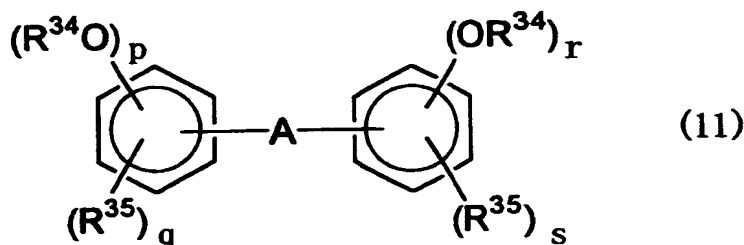
【化13】



〔式(10)において、 $R^{34}$ は水素原子または酸解離性置換基を示し、複数存在する $R^{34}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $R^{35}$ は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、複数存在する $R^{35}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ は1以上の整数、 $q$ は0以上の整数で、 $p+q \leq 6$ を満たす。〕

【0087】

【化14】

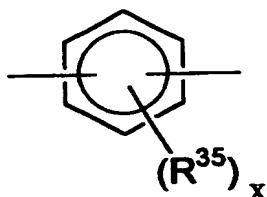


【0088】

〔式(11)において、 $R^{34}$ および $R^{35}$ は式(10)のそれぞれ $R^{34}$ および $R^{35}$ と同義であり、 $A$ は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{36})(R^{37})-$ （但し、 $R^{36}$ および $R^{37}$ は相互に独立に水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数2~11のアシル基、フェニル基または1-ナフチル基を示す。）または下記式で表される基

【0089】

【化15】

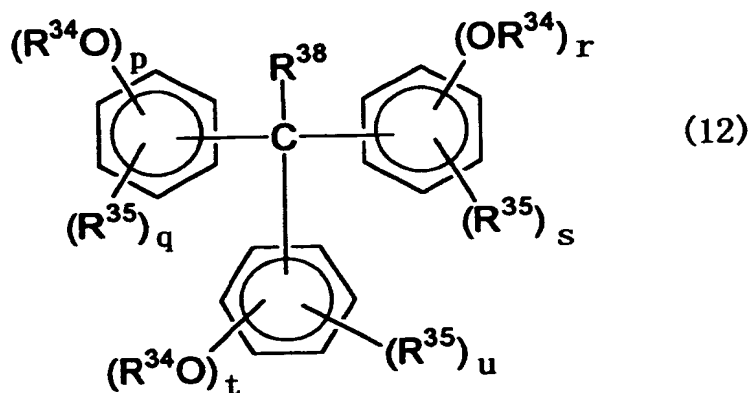


【0090】

(但し、 $R^{35}$ は前記に同じであり、 $x$ は0～4の整数である。)を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ および $s$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $p+r \geq 1$ を満たす。]

【0091】

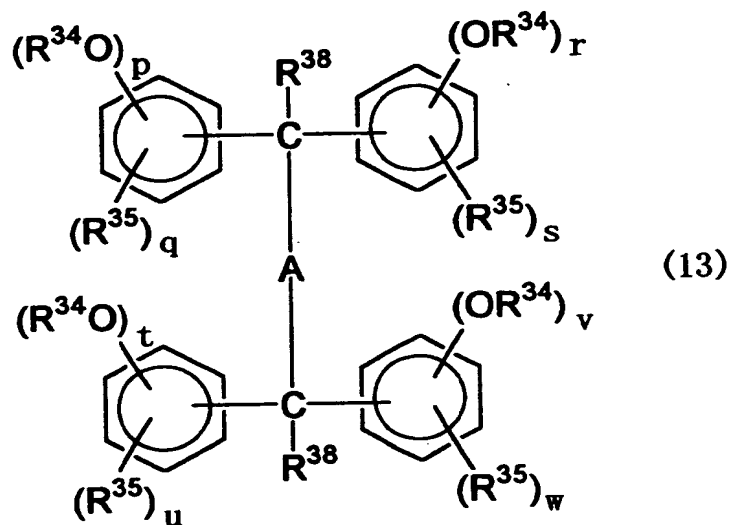
【化16】



〔式(12)において、 $R^{34}$ および $R^{35}$ は式(10)のそれぞれ $R^{34}$ および $R^{35}$ と同義であり、 $R^{38}$ は水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基またはフェニル基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ および $u$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $p+r+t \geq 1$ を満たす。〕

【0092】

【化 17】

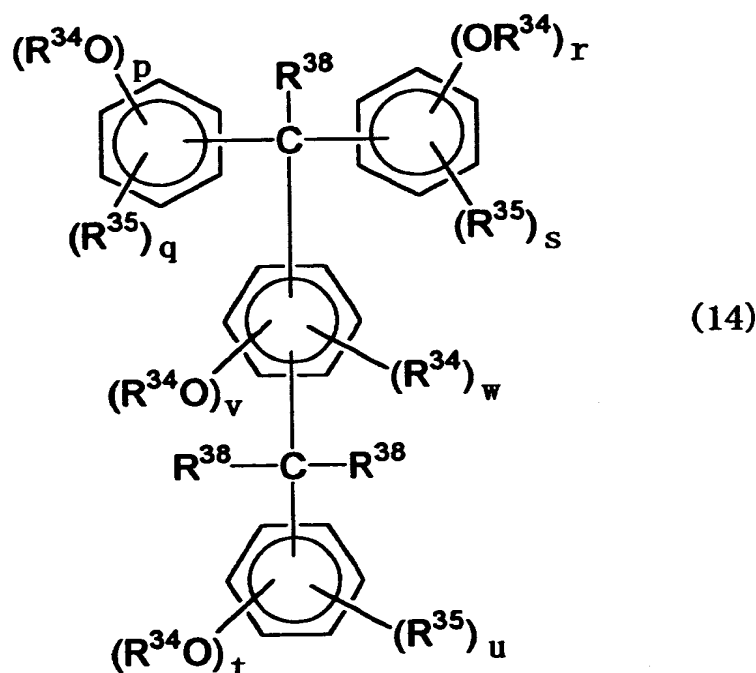


〔式 (13) において、 $R^{34}$  および  $R^{35}$  は式 (10) のそれぞれ  $R^{34}$  および  $R^{35}$  と同義であり、 $A$  は式 (11) の  $A$  と同義であり、 $R^{38}$  は式 (12) の  $R^{38}$  と同義であり、複数存在する  $R^{38}$  は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$  および  $w$  はそれぞれ 0 以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 5$ 、 $p+r+t+v \geq 1$  を満たす。〕

【0093】



【化 18】



〔式(14)において、 $R^{34}$ および $R^{35}$ は式(10)のそれぞれ $R^{34}$ および $R^{35}$ と同義であり、 $R^{38}$ は式(12)の $R^{38}$ と同義であり、複数存在する $R^{38}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$ および $w$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 4$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ を満たす。〕

これらの溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0094】

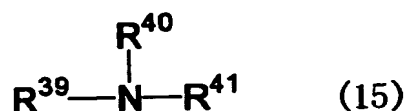
#### —酸拡散制御剤—

酸拡散制御剤は、露光によって酸発生剤(A)等から発生した酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有するものである。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の保存安定性が向上し、またレジストとして、解像度がさらに向上するとともに、露光から現像に到るまでの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

【0095】

酸拡散制御剤としては、例えば、下記式(15)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(i)」という。)

【化19】



[式(15)において、 $\text{R}^{39}$ 、 $\text{R}^{40}$ および $\text{R}^{41}$ は相互に独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を示す。]

【0096】

、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(ii)」という。)、窒素原子を3個以上有する重合体(以下、「含窒素化合物(iii)」という。)、少なくとも1個の水素原子が窒素原子に結合したアミノ基を1つ以上有する化合物の前記水素原子の1個以上が $\alpha$ -ブトキシカルボニル基で置換された低分子化合物(以下、「含窒素化合物(iv)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0097】

含窒素化合物(i)としては、例えば、 $n$ -ヘキシルアミン、 $n$ -ヘプチルアミン、 $n$ -オクチルアミン、 $n$ -ノニルアミン、 $n$ -デシルアミン、 $n$ -ドデシルアミン、シクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のモノアルキルアミン類；ジ- $n$ -ブチルアミン、ジ- $n$ -ペンチルアミン、ジ- $n$ -ヘキシルアミン、ジ- $n$ -ヘプチルアミン、ジ- $n$ -オクチルアミン、ジ- $n$ -ノニルアミン、ジ- $n$ -デシルアミン、メチル・ $n$ -ドデシルアミン、ジ- $n$ -ドデシルアミン、メチル・シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリ- $n$ -ペンチルアミン、トリ- $n$ -ヘキシルアミン、トリ- $n$ -ヘプチルアミン、トリ- $n$ -オクチルアミン、トリ- $n$ -ノニルアミン、トリ- $n$ -デシルアミン、 $n$ -ドデシルジメチルアミン、

メチルジ-*n*-ドデシルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のトリアルキルアミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリ-*i*-プロパノールアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルカノールアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、*o*-メチルアニリン、*m*-メチルアニリン、*p*-メチルアニリン、*p*-ニトロアニリン、メチル・フェニルアミン、ジフェニルアミン、フェニルジメチルアミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げる事ができる。

## 【0098】

また、含窒素化合物 (ii) としては、例えば、エチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、*N,N,N',N'*-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、2,2-ビス(*p*-アミノフェニル)プロパン、2-(*m*-アミノフェニル)-2-(*p*-アミノフェニル)プロパン、2-(*p*-アミノフェニル)-2-(*m*-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(*p*-アミノフェニル)-2-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(*p*-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(*p*-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げる事ができる。

また、含窒素化合物 (iii) としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げる事ができる。

## 【0099】

また、含窒素化合物 (iv) としては、例えば、*N*-*t*-ブトキシカルボニルジ

-n-オクチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のジアルキルアミン誘導体類；N-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン等のアダマンチルアミン誘導体類；N-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノ-n-ヘプタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノ-n-オクタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノ-n-デカン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノ-n-ドデカン等の他のジアミン誘導体類；N-tert-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール誘導体類等を挙げることができる。

#### 【0100】

また、前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

また、前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。

さらに、前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジ

ン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、2-ベンジルピリジン、4-ベンジルピリジン、2,6-ジメタノールピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビスクロ〔2,2,2〕オクタン等を挙げることができる。

#### 【0101】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(i)、含窒素化合物(iv)、含窒素複素環化合物が好ましく、また含窒素化合物(i)の中では、トリアルキルアミン類およびアルカノールアミン類が特に好ましく、含窒素化合物(iv)の中では、ジアルキルアミン誘導体類およびイミダゾール誘導体類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、イミダゾール類およびピリジン類が特に好ましい。

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0102】

##### —界面活性剤—

界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示すものである。

このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。

前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP（信越化学工業製）、ポリフロー（共栄社油脂化学工業製）、エフトップ（トーケムプロダクツ製）、メガファック（大日本インキ化学工業製）、フロラード（住友ス

リーエム製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子製)等の各シリーズを挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

### 【0103】

#### —増感剤等—

増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(A)や他の酸発生剤に伝達して、酸の生成量を増加させ、それにより感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる作用を有するものである。

このような増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

### 【0104】

#### 感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤(A)並びに樹脂(B)を必須成分とし、場合により、他の酸発生剤、他の酸解離性基含有樹脂、他の添加剤等を含有するものであるが、主な成分の各使用量は、下記のとおりである。

酸発生剤(A)の使用量は、樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常、0.01~20重量部、好ましくは0.1~15重量部、特に好ましくは0.3~8重量部である。この場合、酸発生剤(A)の使用量が0.01重量部未満では、レジストとしての感度および解像度が低下し、またナノエッジラフネスの低減効果も小さくなる傾向があり、一方20重量部を超えると、レジストと

しての塗布性や耐熱性が低下する傾向がある。

また、酸発生剤（A）および他の酸発生剤の合計使用量は、樹脂組成物中の全樹脂成分 1 0 0 重量部当たり、通常、0. 0 2 ~ 8 0 重量部、好ましくは 0. 2 ~ 5 0 重量部、特に好ましくは 0. 3 ~ 3 0 重量部である。

さらに、酸発生剤全体における酸発生剤（A）の使用割合は、好ましくは 0. 5 重量%以上、特に好ましくは 1 重量%以上である。この場合、酸発生剤（A）の使用割合が 0. 5 重量%未満では、ナノエッジラフネスの低減効果が損なわれるおそれがある。

#### 【0 1 0 5】

また、酸解離性基含有樹脂全体における樹脂（B）の使用割合は、通常、1 0 重量%以上、好ましくは 2 0 重量%以上である。この場合、樹脂（B）の使用割合が 1 0 重量%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

また、溶解制御剤の使用量は、その種類、樹脂（B）や樹脂（b）の種類等に応じて変わるが、樹脂組成物中の全樹脂成分 1 0 0 重量部当たり、通常、5 0 重量部以下、好ましくは 3 0 重量部以下である。この場合、溶解制御剤の使用量が 5 0 重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

また、酸拡散制御剤の使用量は、その種類、酸発生剤（A）や他の酸発生剤の種類等に応じて変わるが、樹脂組成物中の全樹脂成分 1 0 0 重量部当たり、通常、1 0 重量部以下、好ましくは 5 重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が 1 0 重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

また、界面活性剤の使用量は、樹脂組成物中の全樹脂成分 1 0 0 重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2 重量部以下である。

また、増感剤の使用量は、樹脂組成物中の全樹脂成分 1 0 0 重量部当たり、通常、5 0 重量部以下、好ましくは 3 0 重量部以下である。

#### 【0 1 0 6】

##### 組成物溶液

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、通常、固形分濃度が例えば 1 ~ 5 0 重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径 0. 2  $\mu$ m 程

度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、酪酸エステル類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸エステル類、非環式もしくは環式のケトン類、N, N-ジアルキルホルムアミド類、N, N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 $\gamma$ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

#### 【0107】

このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロペニル、酢酸n-ブチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、ヒドロキシ酢酸エチル、乳酸エチル、エトキシ酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-



3-メトキシブチルブチレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。

これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類、2-ヘプタノン、シクロヘプタノン等が好ましい。

前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0108】

さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

#### 【0109】

##### レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物は、酸解離性のアセタール構造を有する樹脂（B）を含有し、露光により酸発生剤（A）等から発生した酸の作用によりアセタール構造が解離して、フェノール性水酸基を形成し、それにより該樹脂がアルカリ易溶性ないしアルカリ可溶性となる結果、ポジ型のレジストパターンを形成するものである。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成する。

前記基板としては、例えば、シリコン基板、アルミニウムで被覆された基板、窒化シリコンや窒化チタン等の塩基性基板、無機窒化膜や有機反射防止膜で被覆された基板等を使用することができる。

次いで、加熱処理（以下、「PB」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用する放射線は、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）等の遠紫外線や、電子線等の荷電粒子線が好ましいが、他の酸発生剤の種類によっては、シンクロトロン放射線等のX線等や、i線（波長365nm）等の通常の紫外線を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、樹脂組成物の配合組成、他の添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

#### 【0110】

露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、樹脂組成物の配合組成、他の添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。

アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、5～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水洗する。

## 【0111】

## 【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

## 【実施例】

## 実施例1～14、比較例1～2

表1（但し、部は重量に基づく。）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2  $\mu\text{m}$ のテフロン製メンブレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。

次いで、各組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、表2に示す温度と時間にてPBを行って、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト被膜または膜厚0.1  $\mu\text{m}$ （但し、 $\text{F}_2$ エキシマレーザーで露光する場合）のレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、KrFエキシマレーザー照射装置（商品名NSR-2005 EX8A、（株）ニコン製）を用い、KrFエキシマレーザー（波長248 nm）をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。また一部の実施例では、KrFエキシマレーザーに替えて、簡易型の電子線直描装置（50 KeV）（商品名HL700D-M（電流密度4.5 A）、（株）日立製作所製）を用い、電子線をマスクパターンを介し露光量を変えて露光するか、あるいは簡易型の $\text{F}_2$ エキシマレーザー照射装置（Exitech社製）を用い、 $\text{F}_2$ エキシマレーザーをマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。露光後、表2に示す温度と時間にてPEBを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、23℃で60秒間現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

各実施例および比較例の評価結果を、表3に示す。但し、 $\text{F}_2$ エキシマレーザーで露光した場合は、レジスト皮膜の膜厚が極めて薄いため、感度および解像度のみを示した。

## 【0112】

ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちに露光後ベークを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅 $0.25\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン（1 L 1 S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

### 解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（ $\mu\text{m}$ ）を解像度とした。

### ナノエッジラフネス

設計線幅 $0.25\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン（1 L 1 S）のラインパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、図1に示すように、該ラインパターンの横側面に沿って生じた凹凸の最も著しい箇所における線幅と設計線幅 $0.25\mu\text{m}$ との差 $\Delta\text{CD}$ を測定して、下記基準で評価した。図1において、（イ）はレジストパターンの平面図、（ロ）はレジストパターンの側面図であり、凹凸は実際より誇張されている。

$\Delta\text{CD}$ が $0.01\mu\text{m}$ 未満：良好

$\Delta\text{CD}$ が $0.01\mu\text{m}$ 以上：不良

【0 1 1 3】

各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

### 酸発生剤（A）

A-1：2，4，6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2，4-ジフルオロベンゼンスルホネート

A-2：2，4，6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート

A-3：4-tert-ブトキシ-2，6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2，3，4，5，6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート

A-4：4-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-2，6-ジメチルフェニルジフェニルスルホニウム2，4，6-トリス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホネート

【0114】

- a-1: 1, 1-ビス (フェニルスルホニル) シクロヘキサン
- a-2: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート
- a-3: ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネート
- a-4: ビス (シクロヘキシルスルフォニル) ジアゾメタン
- a-5: ビス (1, 4-ジオキサスピロ [4. 5] デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン
- a-6: ビス (t-ブチルスルホニル) ジアゾメタン
- a-7: (5-プロピルスルホニウムオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) (2-メチルフェニル) アセトニトリル

【0115】

樹脂 (B)

- B-1: ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の34モル%が1-エトキシエチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 9,000$ ,  $M_w/M_n = 1.9$ )
- B-2: ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の15モル%が1-エトキシエチル基で置換され、18モル%が1-エトキシプロピル基で置換された樹脂 ( $M_w = 10,000$ ,  $M_w/M_n = 1.2$ )
- B-3: ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%が1-エトキシエチル基で置換され、8モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂 ( $M_w = 10,000$ ,  $M_w/M_n = 1.1$ )
- B-4: ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%が1-エトキシエチル基で置換され、10モル%がt-ブチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 12,000$ ,  $M_w/M_n = 1.2$ )
- B-5: p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体 (共重合モル比=90/10) 中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%が1-シクロヘキ

シルオキシエチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 18,000$ 、 $M_w/M_n = 1.9$ )

B-6: p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 t-ブチル共重合体 (共重合モル比 = 90:10) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 25 モル% が 1-エトキシエチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 18,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ )

B-7: ポリ (p-ヒドロキシスチレン) ( $M_w = 5,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ ) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 24 モル% が 1-エトキシエチル基で置換され、かつジエチレングリコール骨格を有する架橋基で平均 6 量体とした部分架橋樹脂 ( $M_w = 30,000$ 、 $M_w/M_n = 5.0$ )。この樹脂は、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) ( $M_w = 5,000$ ) を、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩の存在下で、エチルビニルエーテルおよびジエチレングリコールジビニルエーテルと反応させて得られたものである。

【0116】

#### 樹脂 (b)

b-1: ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 26 モル% が t-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂 ( $M_w = 9,000$ 、 $M_w/M_n = 1.9$ )

b-2: ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 25 モル% が t-ブトキシカルボニルメチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 25,000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$ )

b-3: ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 32 モル% が t-ブチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 15,000$ 、 $M_w/M_n = 1.1$ )

b-4: p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 t-ブチル共重合体 (共重合モル比 = 60:20:20、 $M_w = 12,500$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ )

【0117】

溶解制御剤

C-1: ジフェノール酸

C-2: 2-ヒドロキシベンゾフェノン

酸拡散制御剤

D-1: n-ドデシルジメチルアミン

D-2: トリ-n-ヘキシルアミン

D-3: ベンズイミダゾール

D-4: 2-ベンジルピリジン

D-5: 2-フェニルベンズイミダゾール

D-6: トリエタノールアミン

D-7: トリ-n-オクチルアミン

溶剤

E-1: 乳酸エチル

E-2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E-3: 2-ヘプタノン

【0118】

【表 1】

表 1

	酸発生剤 (部)		樹 脂 (部)	溶解制御剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶 剤 (部)
	A成分	a成分				
実施例 1	A-2 ( 1 )	a-4 ( 6 )	B-1 (100)	—	D-1 (0.70)	E-2 (800)
実施例 2	A-1 (0.8)	a-5 ( 8 )	B-1 ( 50) b-1 ( 50)	—	D-2 (0.30) D-5 (0.15)	E-1 (240) E-2 (560)
実施例 3	A-4 (1.5)	a-1 ( 1 ) a-4 ( 6 )	B-2 ( 80) b-2 ( 20)	—	D-4 (0.35)	E-3 (800)
実施例 4	A-1 ( 2 )	a-2 (0.5) a-5 ( 5 )	B-3 (100)	C-1 ( 5)	D-5 (0.20) D-6 (0.15)	E-1 (240) E-2 (560)
実施例 5	A-3 (1.5)	a-1 (1.5) a-6 (4.5)	B-2 (100)	—	D-3 (0.70)	E-2 (800)
実施例 6	A-2 (3.5)	—	B-7 (100)	—	D-6 (0.20) D-7 (0.30)	E-1 (240) E-2 (560)
実施例 7	A-3 (1.5)	a-4 ( 4 ) a-7 (1.5)	B-4 (100)	—	D-7 (0.75)	E-2 (800)
実施例 8	A-1 (0.4)	a-6 ( 8 )	B-4 (100)	—	D-5 (0.10) D-6 (0.06) D-7 (0.30)	E-1 (240) E-2 (560)
実施例 9	A-2 (1.2)	a-1 (0.5) a-5 (6.5)	B-5 ( 70) b-3 ( 30)	—	D-1 (0.70)	E-1 (240) E-2 (560)
実施例10	A-4 ( 1 )	a-3 ( 1 ) a-5 ( 5 )	B-5 (100)	—	D-5 (0.75)	E-1 (240) E-2 (560)
実施例11	A-1 (1.5)	a-6 ( 6 )	B-6 ( 80) b-4 ( 20)	—	D-2 (0.65)	E-1 (240) E-3 (560)
実施例12	A-2 ( 2 )	a-3 ( 1 ) a-6 (5.5)	B-3 (100)	C-2 ( 5)	D-2 (0.20) D-3 (0.25)	E-1 (240) E-2 (560)
実施例13	A-1 ( 1 )	a-2 (1.2) a-6 ( 6 )	B-6 (100)	—	D-1 (0.40) D-2 (0.30)	E-1 (240) E-3 (560)
実施例14	A-2 (0.6)	a-3 ( 1 ) a-4 ( 5 )	B-7 ( 70) b-2 ( 30)	—	D-3 (0.20) D-6 (0.15)	E-1 (240) E-2 (560)
比較例 1	—	a-2 ( 2 ) a-4 ( 5 )	B-1 ( 65) b-1 ( 35)	—	D-2 (0.70)	E-2 (800)
比較例 2	—	a-2 ( 3 ) a-3 ( 4 )	B-4 (100)	—	D-1 (0.10) D-5 (0.30)	E-1 (240) E-2 (560)

【0119】



【表 2】

表 2

	P B		露光用放射線	P E B	
	温度(℃)	時間(秒)		温度(℃)	時間(秒)
実施例 1	90	90	KrF エキシマレーザー	100	90
実施例 2	90	60	KrF エキシマレーザー	90	60
実施例 3	90	60	KrF エキシマレーザー	100	60
実施例 4	100	60	KrF エキシマレーザー	110	60
実施例 5	110	90	KrF エキシマレーザー	110	90
実施例 6	90	60	KrF エキシマレーザー	120	60
実施例 7	100	60	KrF エキシマレーザー	115	60
実施例 8	80	60	KrF エキシマレーザー	100	90
実施例 9	90	60	KrF エキシマレーザー	90	60
実施例 10	100	60	KrF エキシマレーザー	110	90
実施例 11	95	90	KrF エキシマレーザー	110	90
実施例 12	80	60	KrF エキシマレーザー	100	90
実施例 13	110	60	電子線	110	60
実施例 14	140	90	F <sub>2</sub> エキシマレーザー	110	90
比較例 1	100	90	KrF エキシマレーザー	100	90
比較例 2	90	90	KrF エキシマレーザー	100	90

【 0 1 2 0 】

【表 3】

表 3

	感 度	解像度	ナノエッジ ラフネス
実施例 1	380 J/m <sup>2</sup>	0.21 μm	良 好
実施例 2	420 J/m <sup>2</sup>	0.22 μm	良 好
実施例 3	380 J/m <sup>2</sup>	0.21 μm	良 好
実施例 4	370 J/m <sup>2</sup>	0.22 μm	良 好
実施例 5	370 J/m <sup>2</sup>	0.21 μm	良 好
実施例 6	350 J/m <sup>2</sup>	0.21 μm	良 好
実施例 7	400 J/m <sup>2</sup>	0.22 μm	良 好
実施例 8	390 J/m <sup>2</sup>	0.21 μm	良 好
実施例 9	370 J/m <sup>2</sup>	0.21 μm	良 好
実施例 10	380 J/m <sup>2</sup>	0.21 μm	良 好
実施例 11	420 J/m <sup>2</sup>	0.22 μm	良 好
実施例 12	410 J/m <sup>2</sup>	0.21 μm	良 好
実施例 13	5 μC/cm <sup>2</sup>	0.21 μm	良 好
実施例 14	160 J/m <sup>2</sup>	0.18 μm	良 好
比較例 1	400 J/m <sup>2</sup>	0.22 μm	不 良
比較例 2	380 J/m	0.23 μm	不 良

【 0 1 2 1 】

【発明の効果】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、解像性能およびパターン形状が優れるとともに、特にナノエッジラフネスを小さく抑えることができる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ナノエッジラフネスの評価要領を説明する図である。

【書類名】 図面

【図 1】

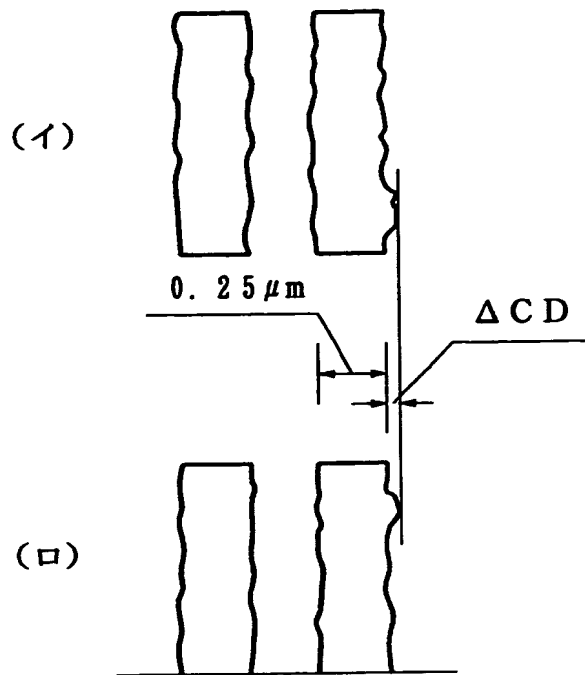


図 1

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特に、遠紫外線や、電子線等の荷電粒子線に感応し、解像性能およびパターン形状が優れるとともに、特にナノエッジラフネスが小さい化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) 2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等に代表される感放射線性酸発生剤、並びに (B) ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の一部が、1-エトキシエチル基で、あるいは1-エトキシエチル基とt-ブトキシカルボニル基もしくはt-ブチル基とで置換された樹脂等に代表されるアセタール構造を有する樹脂を含有する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日

1997年12月10日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地2丁目11番24号

氏 名

ジェイエスアール株式会社